



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05158239 A**(43) Date of publication of application: **25.06.93**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/038**  
**G03F 7/004**  
**G03F 7/027**  
**G03F 7/028**  
**H01L 21/027**

(21) Application number: **03344085**(22) Date of filing: **03.12.91**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **AOSO TOSHIAKI**  
**KOKUBO TADAYOSHI****(54) NEGATIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the negative type photoresist composition high in sensitivity and resolution and small in fluctuation of performance due to processing conditions after exposure by incorporating a specified resin and a specified compound, etc.

**CONSTITUTION:** This photoresist composition comprises the water-insoluble and alkali-soluble resin A, preferably, such as novolak phenol resins, the compound

B to be allowed to produce an acid by irradiation of active rays or radiation, such as known compounds and mixtures of them, the compound C having at least one group capable of cross-linking by action of an acid, and the compound D producing a base at a heating temperature of  $^{*}50^{\circ}\text{C}$ , preferably,  $^{*}70^{\circ}\text{C}$ . The compound to be selected as the compound C includes the compound reducing solubility of the novolak resin in alkali by the cross-linking reaction or polymerization reaction, such as a compound having a methylol group as a formaldehyde precursor.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-158239

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

|                          |       |         |                           |         |
|--------------------------|-------|---------|---------------------------|---------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I                       | 技術表示箇所  |
| G 0 3 F                  | 7/038 | 5 0 5   |                           |         |
|                          | 7/004 | 5 0 3   |                           |         |
|                          | 7/027 |         |                           |         |
|                          | 7/028 |         |                           |         |
|                          |       | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30            | 3 0 1 R |
|                          |       |         | 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 31 頁) | 最終頁に続く  |

(21)出願番号 特願平3-344085

(22)出願日 平成3年(1991)12月3日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 小久保 忠嘉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 高感度でかつ高解像力であるネガ型感光性組成物を提供する。更に、露光後の処理工程条件による性能の変動が小さいフोटレジスト組成物を提供する。

【構成】 ネガ型感光性組成物が、(a) 水に不溶でアルカリ水に可溶性樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 酸の作用により架橋し得る基を少なくとも1個有する化合物、及び(d) 50℃以上で塩基を発生する化合物、を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水に不溶でアルカリ水に可溶な樹脂、

(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(c) 酸の作用により架橋し得る基を少なくとも1個有する化合物、及び

(d) 50℃以上で塩基を発生する化合物を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定のアルカリ可溶性樹脂と輻射線感応性の酸発生剤、酸によって架橋反応を誘起される物質とを含有して成る、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトン放射線等の輻射線に感応するネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは解像力、及び感度に優れ、かつ現像残りによる微小欠陥が実質上発生しないネガ型フォトレジスト組成物に関するものである。本発明によるネガ型フォトレジストは、半導体ウエハー、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上にスピン塗布法又はローラー塗布法で0.5〜3μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射などにより焼き付け、更に必要に応じ露光後加熱工程(PEB)を経てから現像すればネガ画像が得られる。更にこの画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野はICなどの半導体製造工程、液晶、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程である。またこの画像と支持基板とのインクへの親和性の差を利用して平版印刷版に適用することもできる。

## 【0002】

【従来の技術】半導体基板の加工の高集積度化に伴いフォトレジストの高解像力化が求められている。しかし、環化ゴムとビスアジドなどの光架橋剤とからなるネガレジストは現像過程で膨潤を起こし、解像力を損なう事が知られている。ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド等の溶解抑制剤とからなるポジ型フォトレジストではかかる膨潤が起らず、高い解像力が得られる。従って現在半導体の微細加工はポジ型レジストを用いたリソグラフィが中心となっている。

【0003】結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤せずに現像液に可溶であることがこのような利点をもたらしている。またノボラック樹脂はレジストに高いプラズマエッチ耐性を与え、しかも水性アルカリで現像可能にするなどの利点をもたらす。従って、特に半導体の微細加工用途などには、レジストの基剤となる結合剤として最も望ましいものの一つである。

【0004】ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂か

らなるポジ型フォトレジストに於いては、高解像力を得るための種々の材料設計上の試みがなされており、数多くの特許、文献が開示されている。例えば、ポジ型フォトレジストに於いては解像力を支配する因子として、ナフトキノンジアジド化合物によるノボラック樹脂の溶解抑制作用が重要であることが判っている。この効果が大きいほど、現像過程で露光部と未露光部の溶解コントラストが大きくとれるためである。このような溶解抑制作用の本質については、ノボラック樹脂や感光剤の分子構造と関連させて、近年多くのことが判ってきている。例えば、SPIEマイクロリソグラフィシンポジウムの講演論文集、第920巻349号、第1262巻476頁、同493頁などはこの溶解抑制効果をノボラック樹脂の分子構造や物理的性質と関係づけて論じており、この他にも多数の文献、特許がかかる視点を論じている。

【0005】一方、加工のためのパターン転写に於いて、形成させるパターンやマスクの種類によっては、レジストはポジ像でなくネガ像を形成するものの方が望まれる場合もある。ノボラック樹脂を結合剤として用いたネガレジストとしては、ビスアジド等の光架橋剤を含有するものが知られているが、現像のラチチュードが狭く、また光架橋剤の光吸収が大きいと、レジストパターンの断面形状が逆台形を呈するという重大な欠点がある。

【0006】別に光酸発生剤と、酸を触媒としてノボラック樹脂等の結合剤に硬化反応を起こす添加剤とを組み合わせ、ノボラック樹脂に添加し、ネガ型感光性樹脂組成物を得る方法がある。この方法に於いては、露光に続く反応過程で触媒反応に基づく化学的な反応率の増幅が期待できるので、感光剤の添加量、即ち光吸収成分の量を減ずることができる。それ故ネガ型に特有の上記の断面形状の問題を解決することが可能であり、微細加工用のレジスト材料として有望と期待できる。また、化学的な増幅を伴う反応系であることから高い量子収率、即ち高い感度が期待できる。従って、この感光性組成物を平版印刷用の感光層として用いれば、レーザー光での描画等にも適した高感度刷版に利用することができる。

【0007】かかる光硬化性樹脂組成物については次のような先行技術が知られている。すなわち特公昭54-23574号公報は有機ハロゲン化合物からなる光酸発生剤と組合せ、ノボラック樹脂を光硬化させる技術を開示している。西独公開特許2057473号公報には、ジアゾ化合物からなる光酸発生剤とメチロール化メラミンなどからなる光硬化性組成物の結合剤としてノボラックなどのフェノール樹脂を適用できることが記載されている。特開昭60-263143号公報は光酸発生剤とメラミン樹脂などの酸硬化性アミノプラスト樹脂、それに一般的なノボラック樹脂からなる組成物を開示しており、水性現像可能で熱安定性の高いネガ画像が得られるとしている。特開昭62-164045号公報はかかる

組成物の光酸発生剤として、遠紫外域に光吸収を有する有機ハロゲン化合物が有利に使えることを述べている。同様に特開平2-52348号公報は類似の系の光酸発生剤として、特定領域のpKa値を持つ有機ハロゲン化合物が有利であることを述べている。特開平2-154266号公報は同様な光硬化性組成物の光酸発生剤としてオキススルホン酸エステル類が有効であることを示している。また別な例としては、特開平2-146044号公報が、特定のトリクロロトリアジン基を有する光酸発生剤とアルコキシ化メラミンにm-クレゾールを30%以上含有するノボラック樹脂を組み合わせた組成物が、高エネルギー線露光用に有用であることを述べている。更に、欧州特許397460A号公報には、同様な組成物に於いて分岐度の高いノボラック樹脂を用いることが示されている。

【0008】これらの公報においても、同じノボラック樹脂を用いた酸硬化性感光性樹脂組成物については、短波長に適合させることで高い解像力を得る試みの他は、多くは述べられていない。これはネガ型レジストに於て、高解像力を得るための分子や素材システムの機能設計の指針はポジ型のそれとは根本的に異なるために、これらの多くの知識がそのまま利用できないことに一つの原因がある。例えば、特開平2-146044号にはノボラック樹脂を用いた酸硬化型のネガレジストに於いて、m-クレゾール含量の高いノボラック樹脂を用いたものが、高い残膜率と良好なパターン形状を与えることが示唆されているが、これは必ずしもポジレジストでは成立しない。従って、酸硬化型のネガレジストの高解像力化は、試行錯誤的に素材の探索が行われているのが現状であり、適用素材の構造と解像力との関係を的確に技術予測するのは未だに困難である。更に、上記光酸発生剤、酸硬化剤を組み合わせたネガ系では、光により発生した酸の拡散によつて、露光後現象までの経時時間を変えた場合、もしくは酸による硬化を促進する為の露光後加熱工程(PEB)の条件(加熱温度、加熱時間)を変えた場合、感度及びレジストパターンの形状等が大きく変動するという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、半導体デバイスの高集積度化は年々急速で進行するものとみられ、回路焼付けの主工程たるリソグラフィ工程の一層の高解像力化への対応が望まれている。しかし上記の従来技術の範囲では、必ずしも今後望まれる高い解像力を得ることができず、また高い解像力を得ようとすると、著しく感度が損なわれたり、パターンの間にスカムと呼ぶ現象残りが発生したりした。このような現象残りは、その後のエッチングによるパターン転写の際に微小欠陥となつて、半導体デバイスの動作不良を引き起こす原因となる。従って本発明の目的は、高感度でかつ高解像力であるネガ性感光性組成物を提供することにある。本発明の

他の目的は、露光後の処理工程条件による性能の変動が小さいフोटレジスト組成物を提供することにある。この感光性組成物は、半導体加工用のマイクロフोटレジストとして特に有用であるが、その高感度という特徴を生かして平版用の感光性印刷版に利用することもできる。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記諸特性に留意し、鋭意検討した結果本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、(a)水に不溶でアルカリ水に可溶性樹脂、(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c)酸の作用により架橋し得る基を少なくとも1個有する化合物、及び(d)50℃以上で塩基を発生する化合物、を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物により達成された。以下に、本発明の感光性組成物の各成分について詳細に説明する。

【0011】①成分(a):アルカリ可溶性樹脂

成分(a)の、水に不溶でアルカリ水に可溶性樹脂としては、好ましくは、フェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa11以下の酸性水素原子を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラックフェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂、もしくはこれらの共縮合物等がある。更に、特開昭50-125806公報に記載されている様に、上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフエノールホルムアルデヒド樹脂の様な、炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用してもよい。また、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重合成成分とするポリマー、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等の、単独もしくは共重合のポリマー、更にまたはこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

【0012】更に、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合成成分とするポリマー、特開昭61-26704.2に記載のカルボキシル基含有ポリビニルアセタール樹脂、特開昭63-124047に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂も好適に使用される。更にまた、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、マレイミドを共重合成成分とするポリマー、特開昭63-127237に記載のメチレン基含有

モノマーも使用できる。

【0013】これらの中で特に好ましいのは、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、及び2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール等のキシレノールの内、1種以上を組み合わせた共縮合ノボラック樹脂である。このような樹脂の製造法としては、例えば、m/p-クレゾールノボラック樹脂の場合、m-クレゾールとp-クレゾールとをモノマーとして用い、この両成分を実質的にフォルムアルデヒドで共縮合して作る。両成分の使用比率はポリマー中のm-クレゾールの含有率として20%以上の範囲のものをを用いる。好ましいm-クレゾール含量は40%以上であり、更に好ましくは60%以上かつ95%以下のものをを用いたものが良い。このようなノボラック樹脂を製造するには種々の方法をとることができる。例えば、m-クレゾールとp-クレゾールを所定の割合に混合しておいて、ホルマリン水溶液を添加し、触媒の添加量を適宜変化させ、トリエチルアミンでこれを縮合する方法をとることが可能である。

【0014】また、モノマーとパラフォルムアルデヒドをトルエンのような非極性溶媒に溶解し、加圧条件下で高温に加熱することによっても製造できる。またm/p-混合クレゾールに対して、特開昭59-162542号、同60-159846号明細書の実施例に示されたような2価金属の塩を反応触媒に用いる方法も適用できる。

【0015】これらの製造法はいずれもハイオルソノボラックの合成法として知られているものにあたる。従って、ノボラックを製造する上では、上記に限らず、ハイオルソノボラックを合成する手法が好ましい方法としていずれも適用できる。

【0016】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)で測定してポリスチレン換算の表示を行ったときに、1000から30000の範囲にあることが好ましい。1000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30000を超えると感度が著しく低下してしまう。特に好ましい範囲は2000から15000である。

【0017】本発明のノボラック樹脂に於いて、縮合反応によって得られた樹脂を分別して、その分子量分布を調整して用いることができる。特に、ダイマー等の低分子成分を取り除くことによって、ダイマー成分の含量が15重量%未満のものを使用すれば、現像性・耐熱性が特に改善されるので、好ましい。ダイマー成分を調整する方法としては、例えば、常法に従ってノボラック樹脂を合成した後、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒に溶解し、次いで水又は水-極性溶媒混合物に入れて樹脂成分を沈殿させる方法がある。別の方法としては、アルカリ可溶性樹脂の合成の際、所定時間反応

後、通常は150℃～200℃で減圧留去を行って水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、等除いているのに対し、230℃以上、好ましくは250℃以上で10mmHg以下の減圧留去を行うことにより、ダイマー成分を効率良く留去することができる。上記アルカリ可溶性樹脂は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。本発明の組成物に於いて、これらのアルカリ可溶性樹脂は皮膜形成に必要な濃度で存在させるが、これは全固形分の40重量%以上、好ましくは60～95%、更に好ましくは70～90%の範囲で用いる。

【0018】②成分(b)：活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0019】たとえばS.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem.&Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特

開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TU NOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515,199,672号、同044,115,0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0020】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol.Chem.

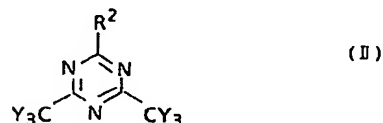
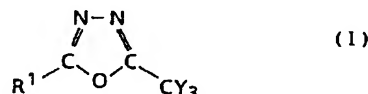
m., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0021】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0022】(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(I)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(II)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0023】

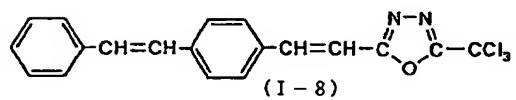
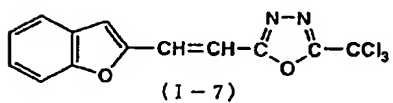
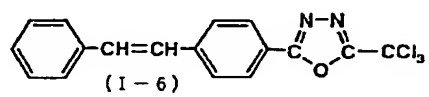
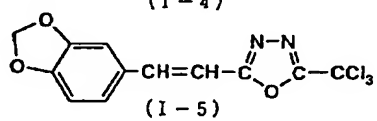
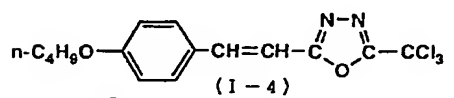
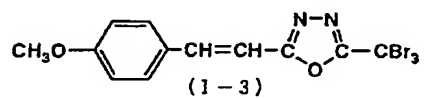
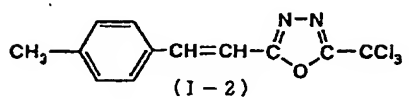
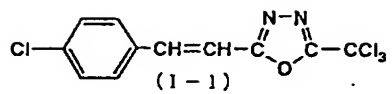
【化1】



【0024】式中、R<sup>1</sup>は置換もしくは未置換のアリール基もしくはアルケニル基、R<sup>2</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基もしくはアルキル基、もしくは-CY<sub>3</sub>を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

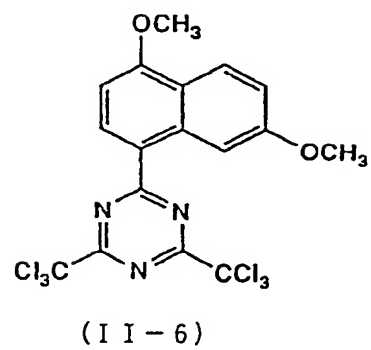
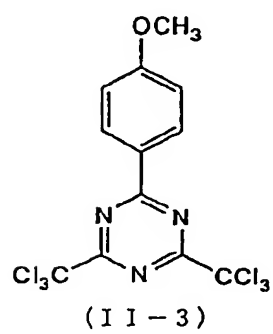
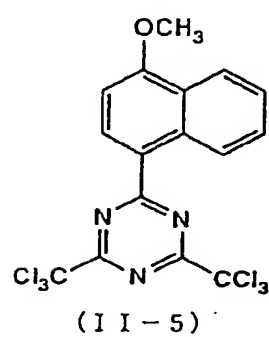
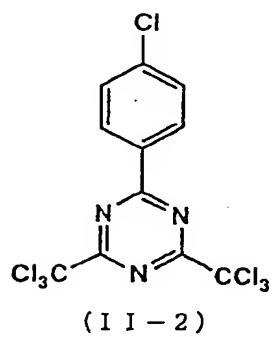
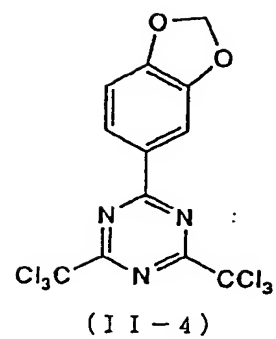
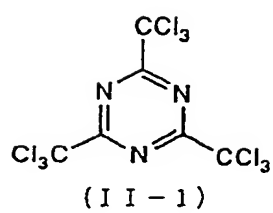
【0025】

【化2】

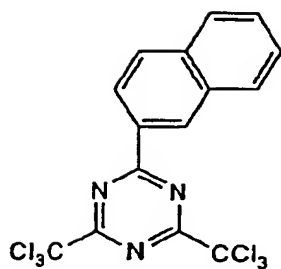


【0026】

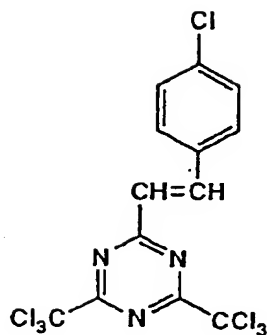
【化3】



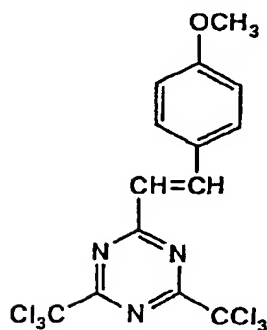




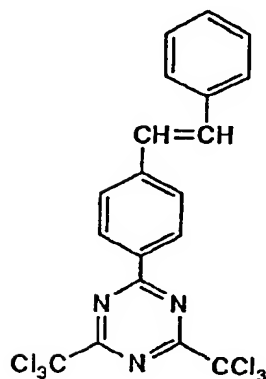
(II-7)



(II-9)



(II-8)

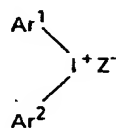


(II-10)

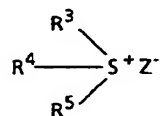
【0028】(2) 下記の一般式(III)で表されるヨードニウム塩、または一般式(IV)で表されるスルホニウム塩。 30\* 【0029】

【化5】

\*



(III)



(IV)

【0030】ここでAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカ

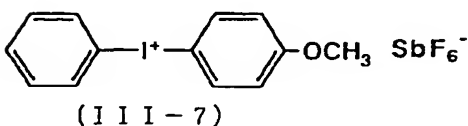
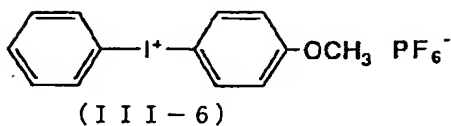
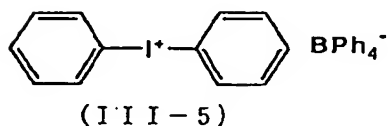
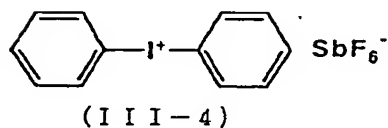
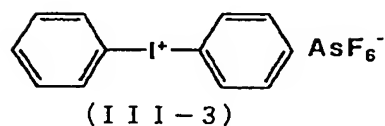
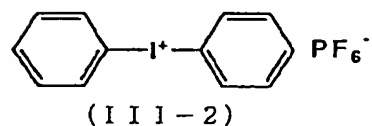
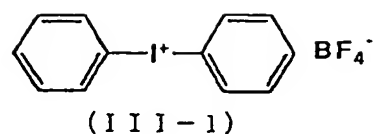
50

プト基およびハロゲン原子が挙げられる。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、もしくはアリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール

基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。Z<sup>-</sup>は対アニオンを示し、たとえばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。またR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>のうちの2つおよびAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

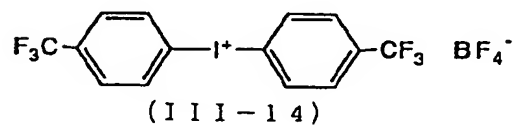
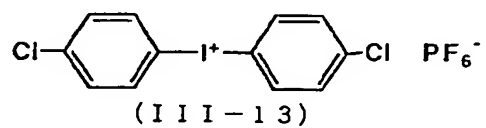
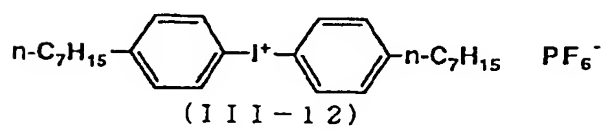
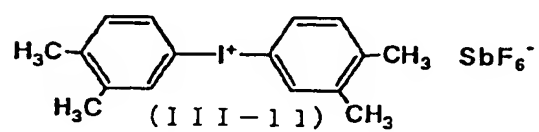
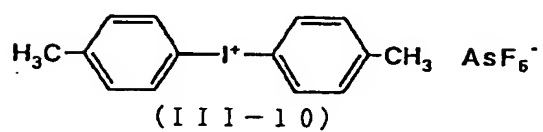
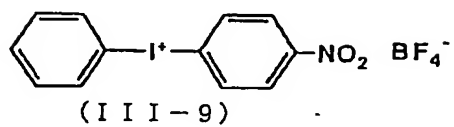
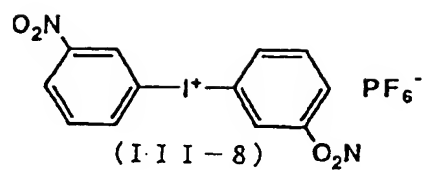
【0031】

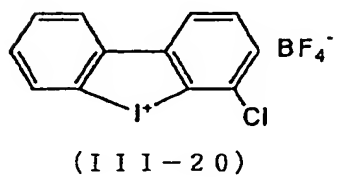
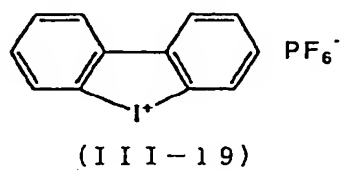
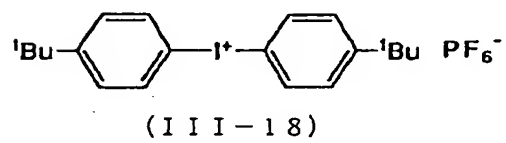
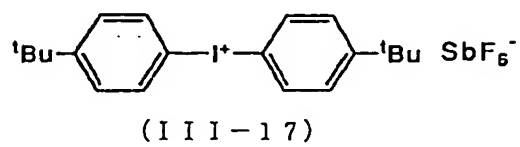
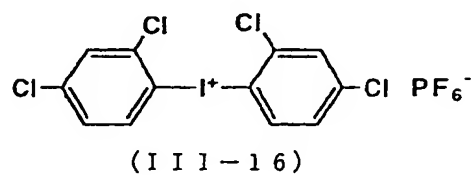
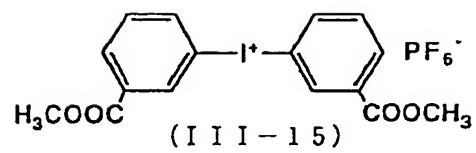
【化6】

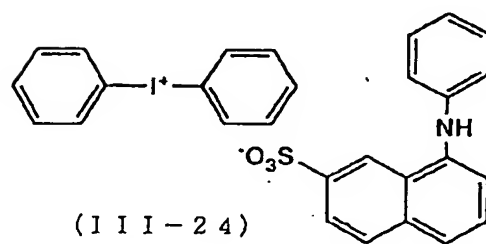
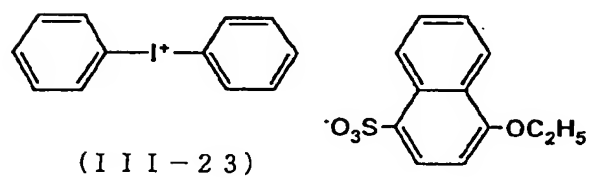
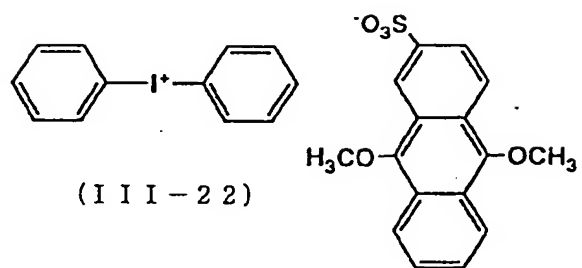
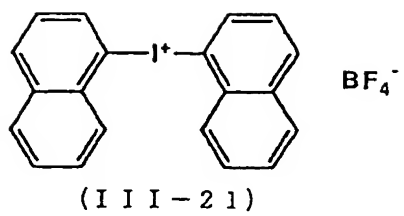


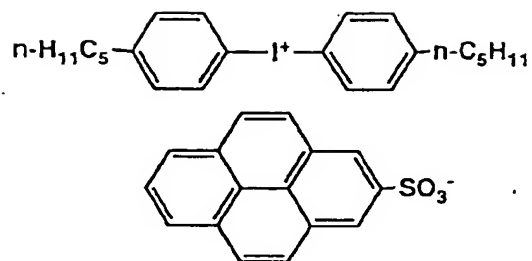
【0032】

40 【化7】

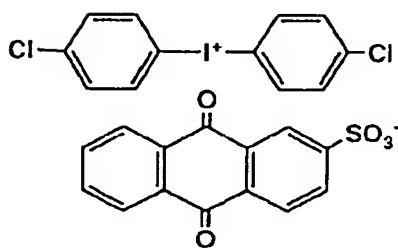




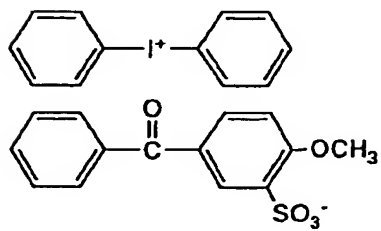




( I I I - 2 5 )



( I I I - 2 6 )



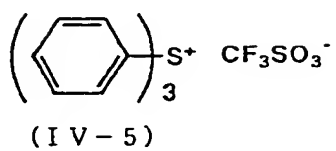
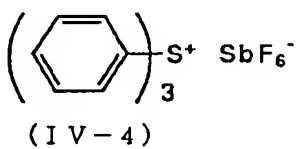
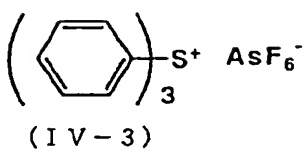
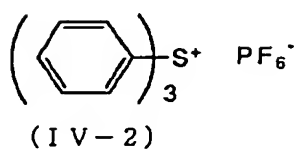
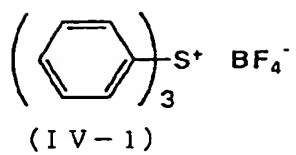
( I I I - 2 7 )

【0036】

【化11】

[0037]

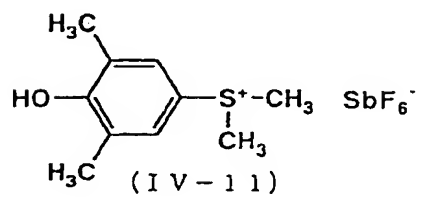
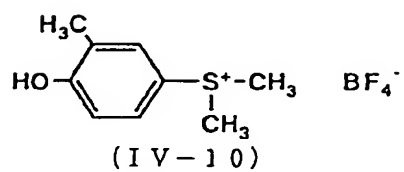
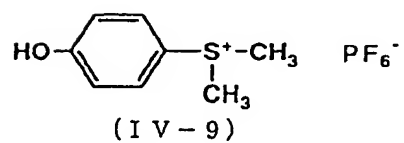
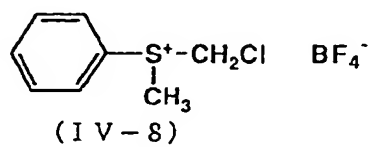
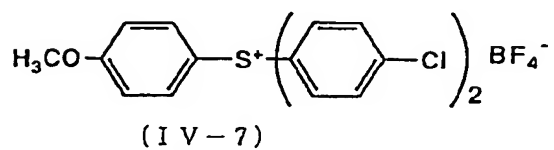
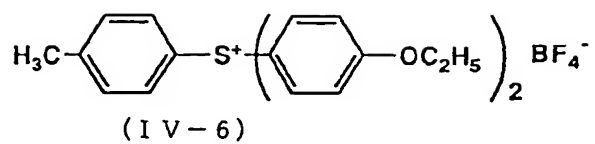
[化12]



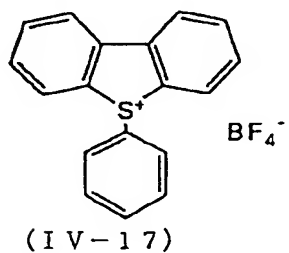
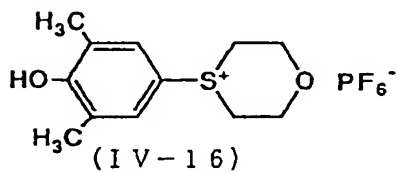
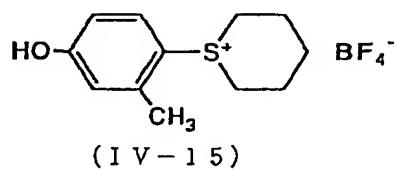
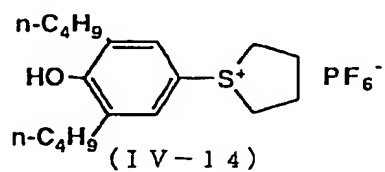
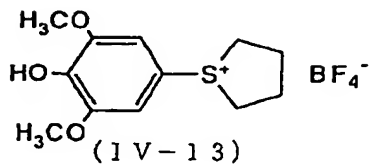
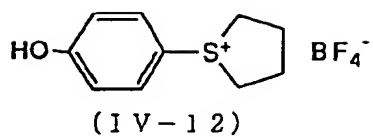
10

20

30



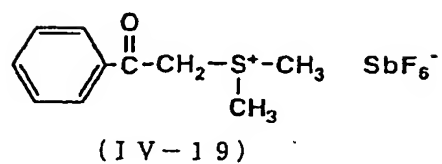
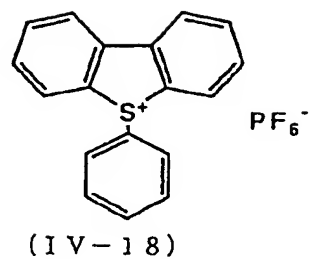




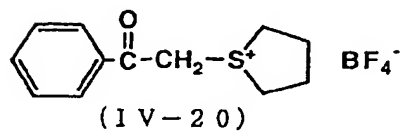
【0039】

【化14】

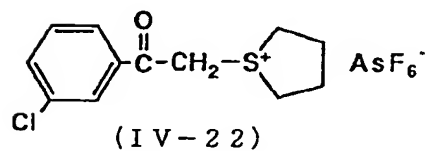
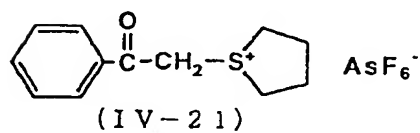
10

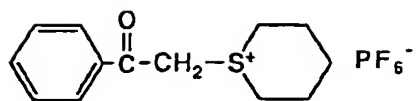


20

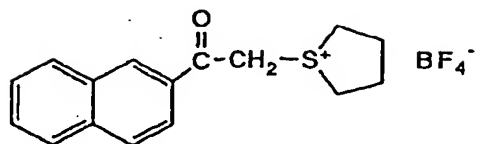


30

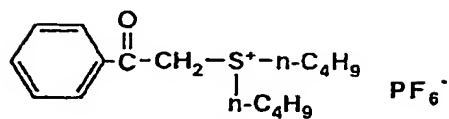
40 【0040】  
【化15】



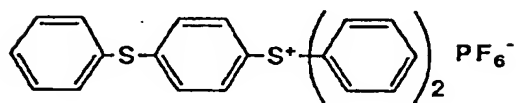
(I V - 2 3)



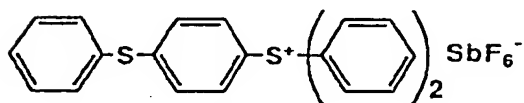
(I V - 2 4)



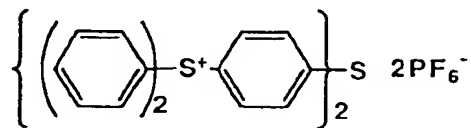
(I V - 2 5)



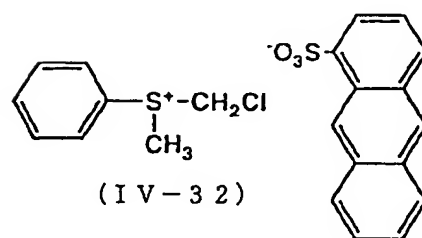
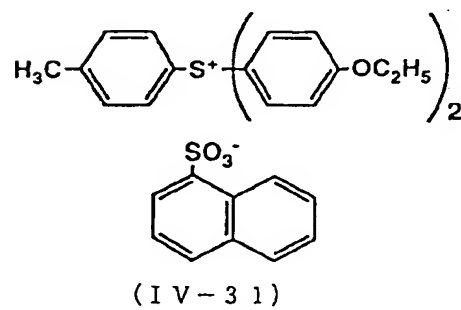
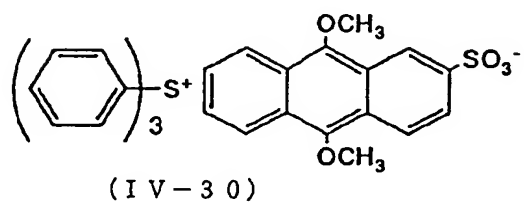
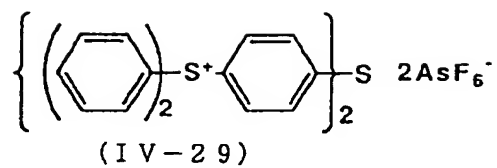
(I V - 2 6)

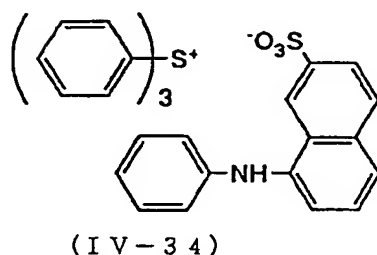
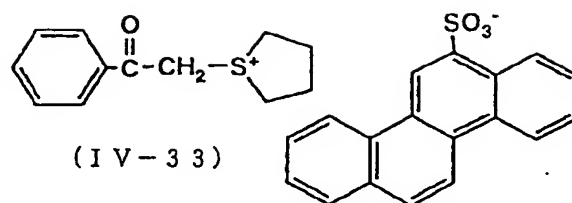


(I V - 2 7)



(I V - 2 8)



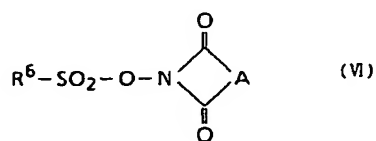
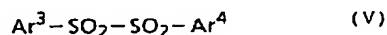


【0043】一般式(III)、(IV)で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0044】(3)下記一般式(V)で表されるジスルホン誘導体または一般式(VI)で表されるイミドスルホネート誘導体。

【0045】

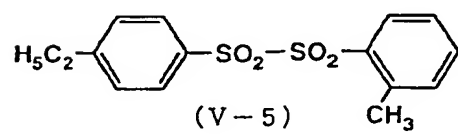
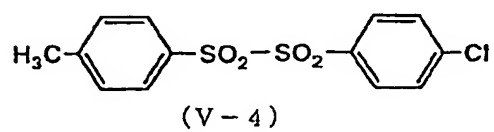
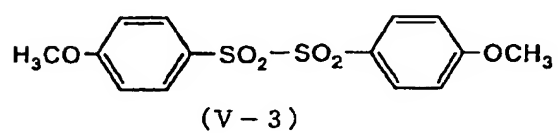
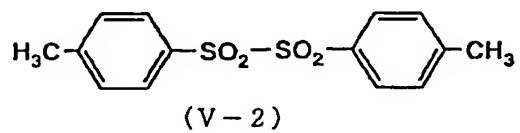
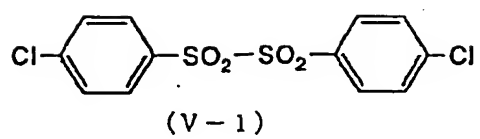
【化18】



【0046】式中 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^6$ は置換もしくは未置換のアルキル基、もしくはアリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニル基、もしくはアリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

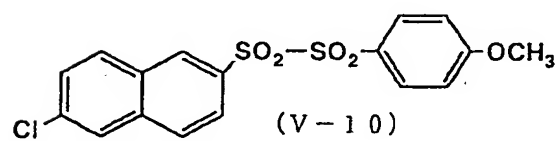
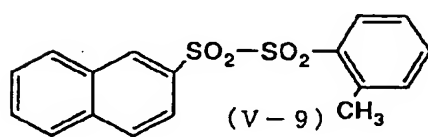
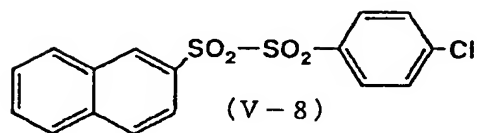
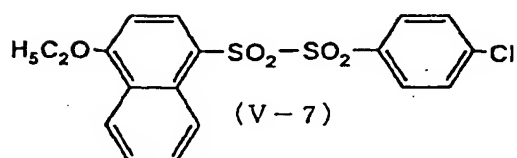
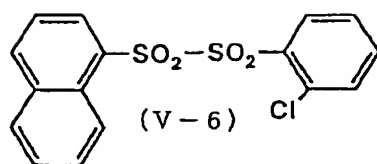
【0047】

【化19】



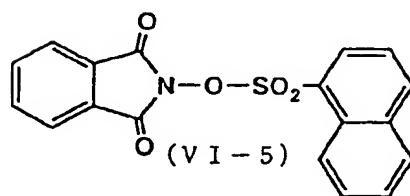
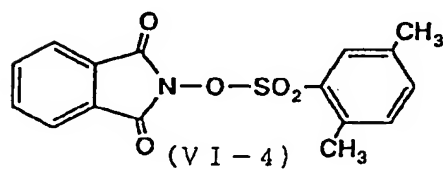
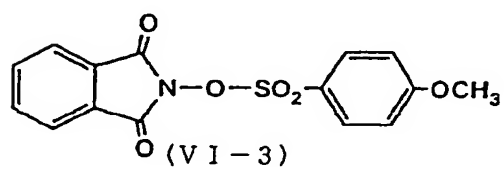
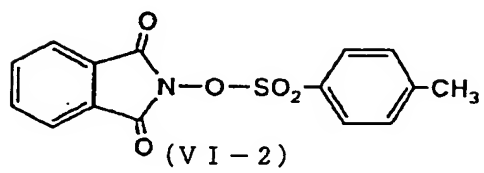
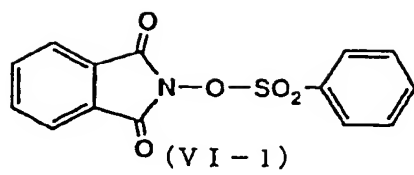
【0048】

【化20】



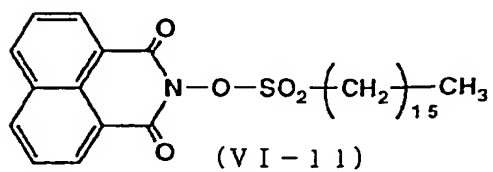
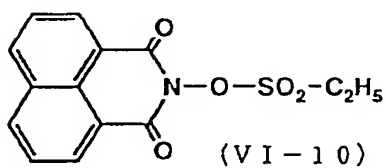
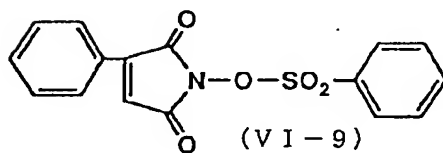
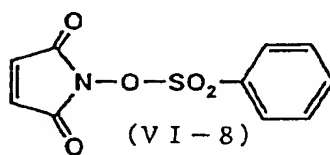
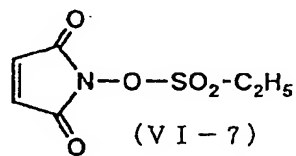
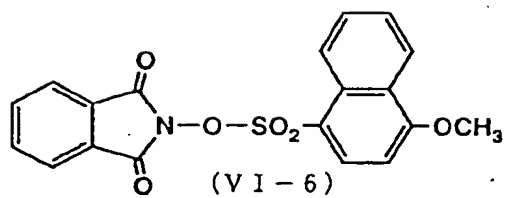
【0049】

【化21】

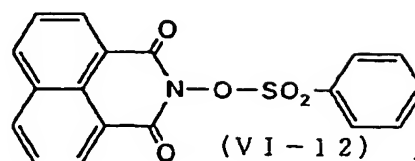


【0050】

【化22】



【0051】  
【化23】



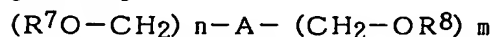


全固形分中の0.01~20重量%、好ましくは0.3~10%、更に好ましくは1~5%の範囲で用いる。酸発生剤の量が少なすぎる場合には高感度が得られず、更に画像の膜減りが増加して形状が悪化する。多すぎる場合には現像残りが増加したり、画像の断面形状が逆台形を呈したりするので好ましくない。また用いようとする光酸発生剤の吸収波長が露光波長と充分重なっていることが望ましいが、これがうまく合致しない場合には、種々の分光増感剤の添加によってこれを補うことができる。このような方法の具体例は例えば、特開平3-87748号公報、米国特許410201号、欧州特許422570A号公報などに開示されている。

【0053】③成分(c)：酸硬化性化合物

本発明の酸硬化性化合物としては、酸触媒のもとで、あるいは加熱との併用で架橋、または重合反応によりノボラック樹脂のアルカリへの溶解性を減ずる化合物を包含している。このような化合物の典型的なものの一つはフォルムアルデヒドプレカーサーとしてのメチロール基、あるいは置換されたメチロール基を有する化合物であり、下記一般式で表される構造を含むものである。

【0054】



上記式中、Aは式BまたはB-Y-Bで示される基であり、Bは置換、もしくは非置換の単核、もしくは縮合多核方向族炭化水素または酸素、硫黄、窒素含有の複素環化合物を意味する。Yは単結合、またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレン、アリールアルキレン、もしくは-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-結合、及びこれらの結合を一部に有するような置換、または非置換のアルキレン基を意味する。またYはフェノール樹脂のような重合体であってもよい。

R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>は、互いに同一、または別個のH、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル、シクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール、アルカリール、アリールアルキル、またはアシル基を意味する。nは1~3、mは0~3の範囲である。

【0055】このような化合物の具体例としては様々な

アミノブラスト類またはフェノブラスト類、即ち尿素-フォルムアルデヒド、メラミン-フォルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-フォルムアルデヒド、グリコールウリル-フォルムアルデヒド樹脂やそれらの単量体、もしくはオリゴマーがある。これらは、塗料用のベヒクルなどの用途に多く製造者のものが市販されている。例えば、アメリカンサイアナミッド社が製造するCymel（登録商標）300、301、303、350、370、380、1116、1130、1123、1125、1170など、あるいは三和ケミカル社製ニカラック（登録商標）Mw30、Mx45、Bx4000などのシリーズをその典型例として上げることができる。これらは1種類でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0056】また別な具体例としては、フォルムアルデヒドプレカーサーとなり得るようなメチロール化またはアルコキシメチル化されたフェノール誘導体がある。これらは単量体として用いても、レゾール樹脂、ベンジルエーテル樹脂のように樹脂化されたものを用いてもよい。

【0057】また酸硬化性化合物の別な系統として、シラノール基を有する化合物、例えば特開平2-154266号公報、同2-173647号公報に開示されているような化合物を用いることもできる。

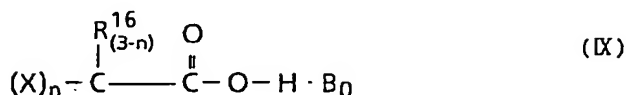
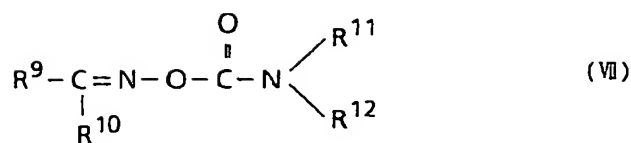
【0058】本発明の組成物中で、これらの酸硬化性化合物は全固形物中の1~60重量%、好ましくは3~40%、更に好ましくは10~30%の割合で用いる。

【0059】④成分(d)：加熱により塩基を発生する化合物

本発明の成分(d)は、加熱により塩基を発生する化合物であり、加熱温度としては50℃以上、む好ましくは70℃以上、更に好ましくは90℃以上である。具体的には、本発明の好ましい実施態様においては、下記一般式(VII)、(VIII)及び(IX)で示される化合物を挙げることができる。

【0060】

【化24】



【0061】式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキルもしくはアリール基を示す。

【0062】アルキル基としては、直鎖、分枝または環状のものであり、好ましくは炭素原子数が1～8個のものである。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基等が含まれる。これらのアルキル基に、例えば塩素原子のようなハロゲン原子、例えばメトキシ基のような炭素原子数1～6個のアルコキシ基、例えばフェニル基のようなアリール基、例えばフェノキシ基のようなアリールオキシ基等の置換したものも含まれ、具体的には、モノクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、フェニルメチル基もしくはフェノキシメチル基等を挙げることができる。

【0063】アリール基としては、単環あるいは2環のものが好ましく、例えばフェニル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基等が挙げられる。これらのアリール基に、例えばメチル基、エチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素原子数1～6個のアルコキシ基、例えば塩素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、シアノ基等が置換したものも含まれ、具体的には、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-フェニルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-クロロ-1-ナフチル基、5-ニトロ-1-ナフチル基、6-クロロ-

2-ナフチル基、もしくは4-ブロモ-2-ナフチル基等を挙げることができる。

20 【0064】R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、もしくはアシル基を示す。

【0065】アルキル基、アリール基としては段落【0062】及び【0063】において記載したものと同一のものを使用することができる。

30 【0066】アルケニル基は例えばビニル基であり、置換アルケニル基は、ビニル基に例えばメチル基のようなアルキル基、例えばフェニル基のようなアリール基等の置換した物が含まれ、具体的には1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1,2-ジメチルビニル基、2-フェニルビニル基、2-(p-メチルフェニル)ビニル基、2-(p-メトキシフェニル)ビニル基、2-(o-クロロフェニル)ビニル基、2-(o-クロロフェニル)ビニル基等を挙げることができる。

40 【0067】アシル基としては、R<sup>17</sup>-C(=O)-もしくはAr<sup>5</sup>-C(=O)-で示される基であり、R<sup>17</sup>は炭素原子数1～20個のアルキル基を示し、Ar<sup>5</sup>は炭素原子数6～15個のアリール基を示す。また、これらの基に、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基もしくはシアノ基等が置換したものも含まれる。R<sup>16</sup>は水素原子、アルキル基もしくはアリール基を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数1～8個のアルキル基、炭素原子数6～15個のアリール基であり、具体的には、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソブチル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基等が含まれる。アリール基としては、フェニル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基等が挙げられる。

50 【0068】Xは炭素より電子陰性度の大きい原子から成る基であり、いわゆる電子吸引性基である。具体的に

は、フルオロ、クロロ、ブロモ等のハロゲン原子、ニトロ、ニトロソ、スルホキシド、スルホン、シアノ、アール、アルケニル、アルキニル等の基が含まれる。

【0069】B<sub>0</sub>は1級、2級もしくは3級の脂肪族、芳香族もしくは複素環アミン化合物を示す。即ち、式(I X)はこのようなアミンのカルボン酸塩を表すものである。

【0070】nは1～3の整数を示す。

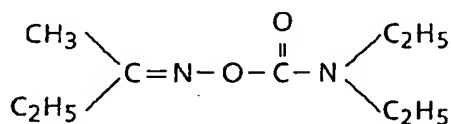
\*【0071】また、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>、もしくはR<sup>13</sup>・R<sup>14</sup>・R<sup>15</sup>の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。以下に、本発明に使用される成分(d)の具体例を挙げるが、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0072】

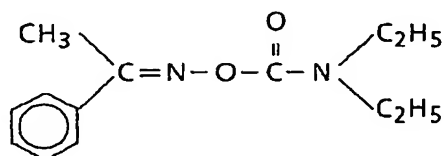
【化25】

\*

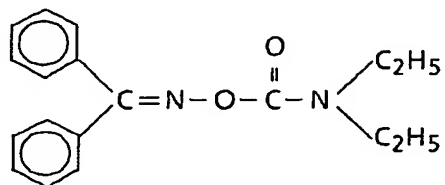
(d-1)



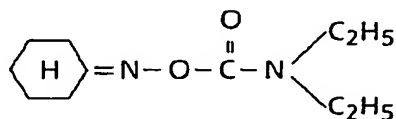
(d-2)



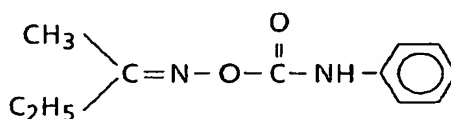
(d-3)



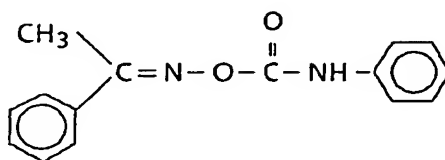
(d-4)



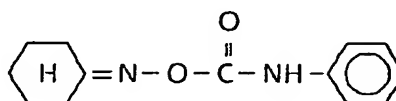
(d-5)



(d-6)



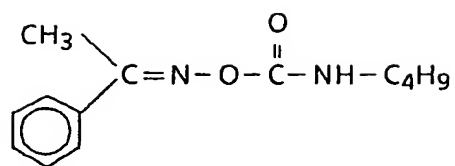
(d-7)



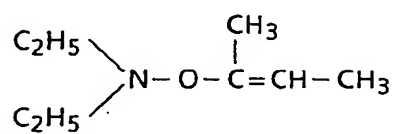
【0073】

【化26】

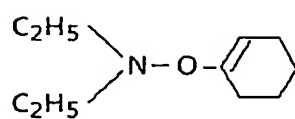
(d-8)



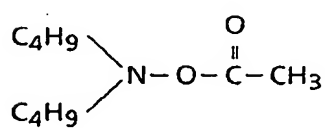
(d-9)



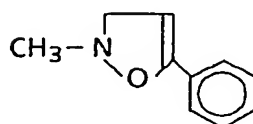
(d-10)



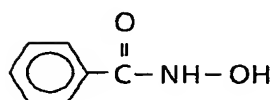
(d-11)



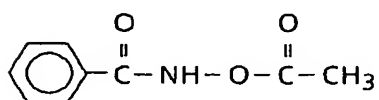
(d-12)



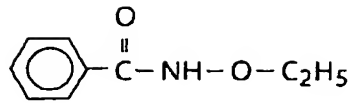
(d-13)



(d-14)



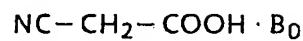
(d-15)



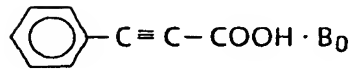
(d-16)



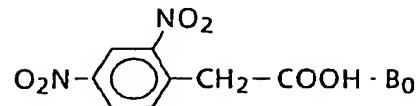
(d-17)



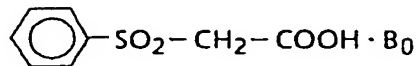
(d-18)



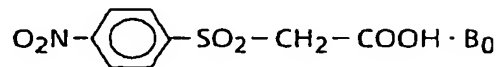
(d-19)



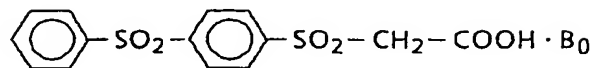
(d-20)



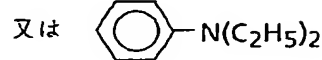
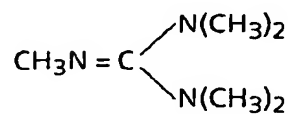
(d-21)



(d-22)



但し、式中 $\text{B}_0$ は、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ ,  $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_2\text{NH}$ ,



を示す。

【0075】本発明の感光性組成物において、成分(d)の含有量は、前記成分(b)に対して、モル比で、1/1000~10、好ましくは1/100~1、更に好ましくは1/20~1/2である。

【0076】⑤その他の好ましい成分

本発明のネガ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、もしくは光分解効率を増大させる化合物(いわゆる増感剤)等を含有させることができる。このような増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-

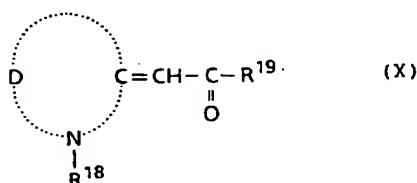
9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-*t*-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニル-*p*-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、*p*-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、*p*-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズア

ントロン等を挙げることができる。これらの化合物の内、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを用いた場合が特に好ましい。

【0077】更に、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516に記載されている下記一般式(X)で表される化合物が挙げられる。

【0078】

【化28】



【0079】式中、R<sup>18</sup>はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表わす。R<sup>19</sup>はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

【0080】Dは通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えば、ベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレンアゾール類(ベンゾセレンアゾール、5-クロロベンゾセレンアゾール、6-メトキシベンゾセレンアゾールなど)、ナフトセレンアゾール類(α-ナフトセレンアゾール、β-ナフトセレンアゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど)を表わす。

【0081】一般式(X)で表わされる化合物の具体例としては、これらD、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>を組合せた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これら公知のものから適宜選択して使用することができる。更に、本発明における好ましい増感剤としては、米国特許第4,062,686号記載の増感剤、例えば、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-チエノイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルナフト[1,2-d]チアゾリンなどが挙げられる。

【0082】また、着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油性染料及び塩基性染料

がある。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業株式会社製)クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などをあげることができる。

- 10 【0083】本発明の組成物中には更に現像液への溶解促進など、感度調節、及びその他の特性改良のために、低分子の芳香族ポリヒドロキシ化合物を含有させることができる。このようなポリヒドロキシ化合物としてはナフトキノンジアジド・ノボラック樹脂からなるポジ型フォトレジストの溶解促進用添加剤として知られている数多くの化合物がそのまま適用できる。但し、通常の溶解促進効果の範囲では増感効果と膜減りが同時に起こることが多いので、レジスト組成に合わせ、ポリヒドロキシ化合物自身のアルカリ溶解性の最適なものを組み合わせるなどして、このような問題点の最も少ないものを選ぶ。

- 20 【0084】本発明の組成物中には、更に感度を高めるために環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-Δ<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、
- 30 ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を全組成物中の固形分に対して1から15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度に高めることができる。露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤としては露光によって酸を放出する感光性化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成有機染料の組合せや特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成有機染料の組合せを挙げることができる。

- 40 【0085】(溶媒)本発明のネガ型感光性組成物を、半導体等のレジスト材料用として使用する場合は、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、2-エト

キシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして上記成分中の濃度（添加物を含む全固形分）は、2～50重量%である。

【0086】（活性光線または放射線）本発明の感光性組成物の露光に用いられる活性光線の光源としては例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。好ましくはフォトレジスト用の光源として、g線、i線、Deep-UV光が使用される。また高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査又はパルス露光も本発明の感光性組成物の露光に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。

【0087】（現像液）本発明のネガ型感光性組成物に対する現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムOH塩などのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0088】また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。以下に本発明をその実施例をもって説明するが、無論本発明はこれらの実施例にのみ限定されるべきものではない。

【0089】

【実施例】

実施例1

分子量が約6000でメタ/バラ（m/p）仕込比が50/50であるメタバラクレゾールノボラック樹脂5

gと、酸架橋剤としてメチロール化メラミンを主成分とするニカラック（登録商標：三和ケミカル社製）Mw30を1.25g、更に光酸発生剤としてジフエニルヨードニウム・PF<sub>6</sub>塩0.15g、更に増感剤としてアントラセン0.015g、及び（d-2）で示される化合物0.04gを16.5gのエチルセロソルブアセテートに溶解し、更に0.2 $\mu$ mのマイクロフィルターでこの液を濾過して、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物をスピナーを用いて清浄なシリコンウエハー上に塗布し、90℃のホットプレート上で60秒間乾燥して、膜厚1 $\mu$ mのレジスト膜を得た。これを縮小投影露光装置（i線、開口数0.40）で解像カマスクを通して露光量を段階的に変えて露光、次いで100℃のホットプレートで120秒間加熱してから、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）2.4%水溶液で60秒間現像し、更に30秒間水洗してから乾燥した。この結果、残膜率90%のネガ画像が得られた。Et a感度はおよそ75mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.5 $\mu$ mL/Sのパターンを解像した。

20 【0090】実施例2～7

分子量が約7500のm/p=60/40仕込比のメタバラクレゾールノボラック樹脂5gと、実施例1の酸架橋剤1.25g、（V-7）で示される構造を有するジスルホン化合物0.15g、及び表1に示した加熱により塩基を発生する化合物（本発明の成分（d）に相当）を乳酸エチル16.5gに溶解し、更に0.2 $\mu$ mのマイクロフィルターでこの液を濾過して、フォトレジスト組成物を調製した。実施例1と同様に露光、加熱、及び現像を行った。照射部分の現像後のレジストの残膜率が90%になる露光量をもって感度を表示した。また、この露光量で得られたウエハー上のレジストの微細パターンを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、レジストのパターンが基板面まで分離する最小の寸法で解像力を評価した。ここで、露光後の処理条件の影響を調べるため、露光直後に現像した場合と、露光2時間後に現像した場合の感度比を測定したところ、表1に示すような結果が得られた。なお、比較例として、本発明の成分（d）を添加しないで、他は同様に、塗膜形成、露光、加熱、現像処理を行った場合の結果を、併せて表1に示した。

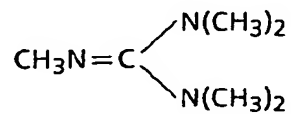
40 【0091】

【表1】

表1: フォトリソグロウ組成物の処方と評価結果

|       | 使用した本発明<br>の成分 (d) | 解像力<br>( $\mu\text{m}$ ) | 感度比<br>(露光2時間後現像<br>/ 露光直後現像) |
|-------|--------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 実施例 2 | (d-2) 0.043g       | 0.5                      | 1.2                           |
| 実施例 3 | (d-7) 0.042        | 0.5                      | 1.4                           |
| 実施例 4 | (d-12) 0.029       | 0.5                      | 1.7                           |
| 実施例 5 | (d-14) 0.033       | 0.55                     | 1.4                           |
| 実施例 6 | (d-16) 0.053       | 0.5                      | 1.3                           |
| 実施例 7 | (d-20) 0.060       | 0.55                     | 1.2                           |
| 比較例 1 | 無し                 | 0.55                     | 4.0                           |

尚、表1において、(d-16)、(d-20)のB<sub>0</sub>部の構造は、いずれも



であつた。

【0092】表1から判る様に、本発明の成分(d)を添加した系は、添加しない系に比べ、露光後経時による感度変動が小さいことが判る。

【0093】

\*【発明の効果】本発明のネガ型感光性組成物は、高感度を有し、Deep-UV領域の短波長光源に対する適性があり、解像力に優れている。更に、露光後現像までの処理工程の影響が小さい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所